



PATENT APPLICATION *tfw*

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Confirmation No.: 2246

TORTELLI et al

Atty. Docket No. 108910-00126

Serial No.: 10/795,995

Examiner: To be assigned

Filed: March 10, 2004

Art Unit: 1621

For: PROCESS FOR PREPARING (PER)FLUOROHALOGENETHERS

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

September 16, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior Italian Patent Application is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

**MI2003 A 000444, filed March 11, 2003**

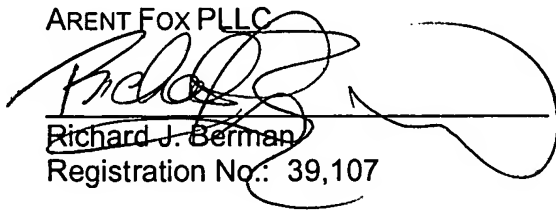
In support of this claim, certified copy of said original Italian Patent Application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300, referencing Attorney Docket No. 108910-00126.

Respectfully submitted,

ARENT FOX PLLC

  
Richard J. Berman

Registration No.: 39,107

Customer No.: 004372  
1050 Connecticut Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20036-5339  
Telephone No.: 202-857-6000  
Facsimile No.: 202-638-4810

RJB/ccd

MODULARIO  
L.C.A. - 101

BEST AVAILABLE COPY



Mod. C.E. - 1-4-7

# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

MI2003 A 000444

*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

22 GEN. 2004

IL DIRIGENTE

Sig.ra E. MARINELLI

I, DANIELE SAMA

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on **March 11, 2003** (No. MI2003 A 000444)

in the name of **SOLVAY SOLEXIS S.p.A.**

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.



A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'W' followed by a long diagonal stroke, is written over a horizontal dashed line.

Ministry of the Productive Activities  
General Direction for the Productive Development  
and the Competitiveness  
Patents and Trademarks Italian Office  
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the  
application for a patent of the industrial invention No.

MI2003 A 000444

It is hereby declared that the attached  
document is the true copy of the original  
document filed together with the above  
mentioned application for a patent, the  
data of which result from the enclosed  
filing minutes.

Rome, JAN. 22, 2004

Signed for the Director

Mrs. E. MARINELLI

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2754/031/IT

A. APPLICANT (I)

applicant's code ☐ residence code ☐

- 1) Surname, name/company, type SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000003521920961
- 2) Surname, name/company, type \_\_\_\_\_  
town, (prov.)/country \_\_\_\_\_ identification code \_\_\_\_\_

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐ prof.ref.no. ☐

Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151  
Name of patent agency SAMA PATENTS  
Address G.B.Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name \_\_\_\_\_

Address \_\_\_\_\_ no. \_\_\_\_\_ town \_\_\_\_\_ post code \_\_\_\_\_ (prov.) \_\_\_\_\_

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./subcl.): \_\_\_\_\_

**"PROCESS FOR PREPARING (PER)FLUOROHALOGENETHERS"**

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name

Surname, name

- 1) TORTELLI VITO  
2) CALINI PIERANGELO

- 3) \_\_\_\_\_  
4) \_\_\_\_\_

F. PRIORITY:

priority code ☐

country \_\_\_\_\_ type \_\_\_\_\_ number \_\_\_\_\_ date \_\_\_\_\_  
1) \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

- 1) ☒ RES/YES no. 18 description with abstract and claims  
2) ☐ RES/YES no. ☐ drawing figures  
3) ☒ RES/YES/NO power of attorney  
4) ☐ RES/YES/NO designation of inventor  
5) ☐ RES/YES/NO no. ☐ documents of ownership with Italian translations  
6) ☐ RES/YES/NO authorisation  
7) ☐ RES/YES/NO complete name of applicant

3) receipt for payment of Lire 188,51=

Certified copy of this document required? YES/NO

☒ YES

COMPILED ON 11/03/2003

THE APPLICANT (S) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

CONTINUATION YES/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO code 15  
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO. MI2003A 000444 Reg. A

Year 2003 day ELEVEN of the month of MARCH

The abovementioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official  
stamp

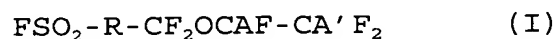
THE REGISTRAR

M. CORTONESI

## PROCESS FOR PREPARING (PER)FLUOROHALOGENETHERS

### ABSTRACT

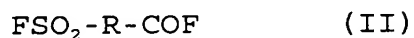
A process for preparing (per)fluorohalogenethers containing the  $-\text{SO}_2\text{F}$  group, having general formula (I):



wherein:

- A and A', equal to or different from each other, are Cl or Br;
- R has the following meanings: a (per)fluorinated, preferably perfluorinated, substituent, optionally containing one or more oxygen atoms;

by reaction of carbonyl compounds having formula (II):



wherein R is as above defined;

in liquid phase with elemental fluorine and with olefinic compounds having formula (III):



wherein A and A' are as above defined,

operating at temperatures from  $-120^\circ\text{C}$  to  $-20^\circ\text{C}$ , optionally in the presence of a solvent inert under the reaction conditions.

Description of the industrial invention in the name of:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., of Italian nationality, with head office in Milano, Via Turati, 12.

\* \* \* \* \*

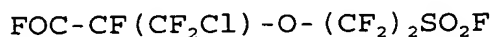
The present invention relates to a process for the preparation of fluorosulphonic group ( $-\text{SO}_2\text{F}$ ) containing fluorinated vinylethers.

More specifically the present invention relates to the preparation of  $-\text{SO}_2\text{F}$  group containing fluorohalogenethers, which by dehalogenation give the corresponding fluorinated vinylethers, said process having improved selectivity combined with a lower formation of non recyclable by-products.

The fluorosulphonic vinylethers form a class of monomers useful for obtaining polymers containing  $-\text{SO}_2\text{F}$  groups, which are used in electrochemical applications as membranes for chloro-soda cells, fuel cells or as acid catalysts in organic synthesis.

Processes for obtaining fluorohalogenethers containing the  $-\text{SO}_2\text{F}$  group are known in the prior art.

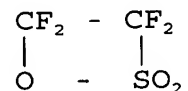
USP 4,358,412 describes the synthesis of the fluorosulphonic vinylether  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ , wherein in the first step the compound



is obtained, by reacting the acylfluoride  $\text{FOC}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  with the

perfluoroallylchloride epoxide. In the second step the alkaline pyrolysis is carried out with sodium carbonate obtaining the fluorosulphonic vinyl ether. The fluorosulphonic vinyl ether synthesis according to this scheme has the drawback to use the perfluoroallylchloride epoxide which is a very expensive and not easily available reactant.

USP 4,962,282 and 4,801,409 describe the synthesis in gaseous phase of the hypofluorite  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OF}$  starting, respectively, from  $\beta$  sultone of tetrafluoroethylene having formula:



or from acylfluoride  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ .

The sulphonic hypofluorite can then be added up, according to the prior art, to 1,2-dichloro-1,2-difluoroethylene (CFC 1112). By dechlorination the monomer  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  is obtained. This process has the drawback to use the sulphonic hypofluorite which is a strongly oxidizing compound and which requires, as well known, particular precautions in the use. Besides, the Applicant has verified that in the reaction with the olefin the yields are not satisfactory owing to the hypofluorite decomposition. See the comparative Example.

Generally the drawback of said processes is to have to synthesize the hypofluorite which, as known, is an unstable



compound, and which, therefore, must be immediately used. Furthermore the synthesis of this compound requires the use of a catalyst and therefore from the industrial point of view the process implies additional costs for the part concerning the catalytic section management and the catalyst regeneration.

Generally, for the hypofluorite preparation the most known processes use catalysts based on metal fluorides.

In USP 4,827,024 it is described the preparation in a continuous way of hypofluorites, by the fluorination reaction in equimolecular amounts with fluorine and halogenated carbonyl compounds having at least two carbon atoms, in the presence of a catalyst formed of CsF, as such or mixed with metals, such as for example copper. Generally said metals are used, besides as catalyst (CsF) supports, also to make easier the thermal exchange and to dissipate the heat generated in the hypofluorite synthesis reaction. The metal support according to the above described prior art must satisfy two main functions: 1) to maintain the catalyst in a form accessible to reactants, 2) to make the thermal exchange easier maintaining controllable, in the required range, the catalytic bed temperature.

The drawback of this process is to use hypofluorites and a catalyst, with the above mentioned drawbacks.

In USP 4,816,599, USP 4,801,409 and USP 4,962,282 hypo-

fluorites are preferably prepared by reaction of the acylfluoride with excess of fluorine to have complete conversion to hypofluorite, so to reduce as much as possible the acylfluoride concentration on the catalytic bed and avoid possible decomposition reactions of acylfluorides in the presence of CsF. See for example Carl G. Krespan in Journal of Fluorine Chemistry, 16 (1980) 385-390.

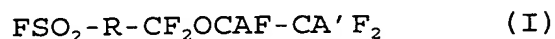
A further drawback of said processes concerns the catalyst poisoning. Tests carried out by the Applicant on the processes for the preparation of hypofluorites of the prior art wherein the above described catalysts are used, have shown that by using said catalytic systems, both in a discontinuous and continuous way, their activity rapidly decreases in the time. The Applicant has found in particular that the activity reduction is very marked, until the complete catalyst deactivation, when in the hypofluorite formation reaction an excess of fluorine on the stoichiometric value is used, which is a condition indicated as preferred in the mentioned processes of the prior art.

The need was therefore felt to have available a process for the preparation of the  $-SO_2F$  group containing fluoro-halogenethers overcoming the drawbacks of the prior art, in particular avoiding the use of catalysts and the hypofluorite synthesis, improving the selectivity in the desired compounds

and with a lower formation of non recyclable by-products.

The Applicant has surprisingly and unexpectedly found that by using the process described hereinafter it is possible to solve said technical problem.

An object of the present invention is a process for preparing (per)fluorohalogenethers containing the  $-SO_2F$  group and having general formula (I):

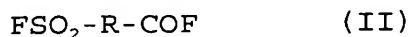


wherein:

- A and A', equal to or different from each other, are Cl or Br;
- R can have the following meanings: a (per)fluorinated, preferably perfluorinated, substituent selected from the following groups: linear or branched  $C_1-C_{20}$  alkyl,  $C_3-C_7$  cycloalkyl; aromatic,  $C_6-C_{10}$  arylalkyl or alkylaryl;  $C_5-C_{10}$  heterocyclic or alkylheterocyclic; optionally containing one or more oxygen atoms;

when R is fluorinated it can optionally contain one or more H atoms and/or one or more halogen atoms different from F;

by reacting carbonyl compounds having formula (II):



wherein R is as above defined;

in liquid phase with elemental fluorine and with olefinic compounds having formula (III):



wherein A and A' are as above defined, operating at temperatures from  $-120^{\circ}\text{C}$  to  $-20^{\circ}\text{C}$ , preferably from  $-100^{\circ}\text{C}$  to  $-40^{\circ}\text{C}$ , optionally in the presence of a solvent inert under the reaction conditions.

The fluorine used in the reaction can optionally be diluted with an inert gas such for example nitrogen or helium.

The carbonyl compounds of formula (II) can be synthesized with known methods of the prior art. For example the compounds  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$  and  $\text{FSO}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  can be prepared according to the method described in Angew. Chem. Internat. Edit./vol.11 (1972) No. 7 page 583. The compounds  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  and  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  can be prepared according to the method described in USP 3,282,875.

$\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  can for example be prepared according to USP 4,597,913 by reacting  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ , obtained for example according to USP 4,466,881, and HFPO (hexafluoropropene epoxide).

The formula (III) compounds usable in the present invention process are for example 1,2-dichloro-1,2-difluoroethylene (CFC 1112), 1,2-dibromo-1,2-difluoroethylene, preferably CFC 1112 is used.

As solvents in the present invention process, compounds which are liquid and inert in the above mentioned temperature range can be used. Compounds selected from (per)-fluorocarbons, (per)fluoroethers, (per)fluoropolyethers, perfluoroamines, or their mixtures, can for example be used. Solvents can also be used having a low impact on GWP, for example fluoropolyethers containing at least one hydrogen atom in one end group, preferably in both end groups; fluoroethers containing at least one hydrogen atom in one end group, preferably in both end groups, or containing non fluorinated end groups of the type  $OR_a$  wherein  $R_a$  is an alkyl from 1 to 3 carbon atoms, for example  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ . The skilled man in the art is able to select in the above mentioned classes the compounds to be used as solvents on the basis of their physical properties, for example to be easily separable from the components of the reaction mixture.

As said, when R is fluorinated, it can optionally contain one or more H atoms and/or one or more halogen atoms different from F. The halogen atoms are Cl, Br, I, preferably Cl.

The process according to the present invention can be carried out in a semicontinuous or a continuous way. Preferably it is carried out in a sole reactor.

The semicontinuous process can for example be carried out by feeding gaseous fluorine into the reactor containing the

formula (II) acyl fluorides and the formula (III) olefins. The reaction is exothermic. The molar ratio (II):(III) can vary in a wide range, for example between 10:1 and 1:20. The fluorine feeding in the semicontinuous process can be continued up to the total olefin conversion. This is easily determined since the reaction exothermy is no longer noticed. The used amount by moles of fluorine is generally equal to the amount by moles of (III), generally lower. Preferably one operates with molar amounts equal to (III) to have the total conversion of (III).

In the continuous process the gaseous fluorine and compounds (II) and (III) are fed into the reactor, until reaching the steady state. In practice the reactants are fed into the reactor with established flow-rates and the reaction mixture is continuously drawn. The steady state is reached when the concentration of the three reactants and of the reaction compounds in the reactor is equal to the concentration of the reactants and reaction compounds outflowing from the reactor. The molar ratios among the reactants are not particularly binding for the present invention process, for example the molar ratio (II):(III) is as defined for the semicontinuous process, the molar ratio  $F_2$ :(III) ranges from 1:20 to 10:1.

The Applicant has surprisingly found that the reaction among a compound (II), the formula (III) olefin and elemental

fluorine, in the temperature range of the invention process, directly supplies formula (I) fluorohalogenethers with improved selectivity in comparison with the processes of the prior art, see the comparative Examples. Besides, with the invention process one can operate at partial conversion of compound (II), thus recycling the unreacted compound (II). This is not possible with the process indicated in the comparative Example. The invention process results are therefore quite surprising and unexpected with respect to the teachings of the prior art. Furthermore in the invention process there is a further advantage since no catalyst is used, as on the contrary indicated in the prior art for obtaining fluorohalogenethers from the precursor hypofluorite. The catalyst absence notably simplifies the process for obtaining fluorohalogenethers, particularly on an industrial scale since the plant section with the catalytic reactor, the preparation and regeneration of the catalyst are eliminated.

Therefore with the invention process there is a higher productivity since there are no plant stops for the catalyst regeneration or substitution.

The Applicant has furthermore found that in the reaction mixture obtained with the process according to the present invention, the decomposition products deriving from compound (II) are present in reduced amounts. See the Examples.

It has been found that with the present invention process it is suitable to operate at partial conversion of compound (II), for example conversions from 10% to 40% preferably from 10% to 20%, to obtain improved selectivity in the fluorohalogenether and have a high amount of recyclable fraction. Indeed the unreacted formula (II) compounds, differently from hypofluorites (see the comparative Example 1), do not decompose in the reaction environment and can be recovered, for example by distillation, and used again. In the processes for obtaining fluorohalogenethers of the prior art wherein hypofluorites are used, it is not possible to separate and recycle hypofluorites, due to the dangerousness and unstableness of said compounds. It is well known that when hypofluorites are used, they are let completely react without accumulation in the reaction environment.

The (per)fluorohalogenethers containing the  $-\text{SO}_2\text{F}$  group and having general formula (I) can be transformed into (per)fluorohalogenoethers containing the  $-\text{SO}_3\text{H}$  group by hydrolysis of the sulphonyl fluorides according to known processes, for example as described by T. Gramstad et al., J. Chem. Soc. 1956, 173, in aqueous alkaline solutions, for example aqueous solutions of KOH, NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . From said solutions the sulphonic salt is recovered as a solid. By means of a strong acid, such for example sulphuric acid, the salt is then



converted into the corresponding acid, which can be recovered for example by distillation.

The same activation can be carried out on vinyl ethers obtained by dehalogenation of the formula (I) fluorohalogen ethers containing the  $-\text{SO}_2\text{F}$  group.

The dehalogenation of the formula (I) fluorohalogen ethers can be carried out by using the method described in USP 6,388,139.

The following Examples illustrate with non limitative purposes the invention.

#### EXAMPLES

##### EXAMPLE 1 (comparative)

Synthesis of  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$  according to the prior art

1.5 Nl/h of fluorine diluted with nitrogen (molar ratio fluorine/nitrogen 1/14) and 1.1 Nl/h of  $\text{SO}_2\text{F-CF}_2\text{-COF}$  are fed into a 500 cc metal reactor filled with CsF as catalyst mixed with copper wires to disperse the reaction heat. The acyl fluoride is converted with a yield of 99.5% into hypofluorite  $\text{SO}_2\text{F-CF}_2\text{-CF}_2\text{OF}$ . The so produced hypofluorite is further diluted with nitrogen (molar ratio hypofluorite/nitrogen 1/35) and fed into a CSTR type reactor (continuous stirred tank reactor) containing 69 g of  $\text{CFCl=CFCl}$  (CFC 1112) and 453 g of  $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_3$  (CFC 115) as reaction solvent and maintained at the temperature of  $-85^\circ\text{C}$ .

After 4 hours the reactor is discharged and the solution is analyzed by gaschromatography.

The reaction mass balance is 97.1%. The hypofluorite conversion is 100% and its selectivity in  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$  (fluorosulphonic adduct) is 41.5%. Decomposition by-products of the hypofluorite (total selectivity referred to the acylfluoride 39.5%) and other by-products (selectivity referred to the acylfluoride 19%) are also present.

The solution is distilled obtaining 27 g of fluorosulphonic adduct pure at 98.5% (yield: 38.8%).

#### EXAMPLE 2

Synthesis of  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$

441 g of  $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_3$  (CFC 115) are introduced into the CSTR reactor of the Example 1, maintained at the temperature of  $-8-0^\circ\text{C}$ . Then 3.9 Nl/h of fluorine diluted with nitrogen (molar ratio fluorine/nitrogen 1/5), 3.1 Nl/h of  $\text{CFCl=CFCl}$  (CFC 1112) and 3.9 Nl/h of  $\text{SO}_2\text{F-CF}_2\text{-COF}$  are fed.

The reaction is carried out for 3 hours, then the reactor is discharged: the material balance is 97.4%. The reaction raw product is distilled in metal column and the obtained fractions analyzed by gaschromatography and  $^{19}\text{F}$  NMR. The CFC 1112 conversion is complete and that of the acylfluoride is 57.8%.

52.7 g of fluorosulphonic adduct  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$

are separated. The selectivity is 49.8%.

39.6 g of acylfluoride are recovered.

Parallely to the main reaction it also takes place the fluorination reaction of CFC 1112 to CFC 114 and of fluorodimerization to  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$  (CFC 1112 dimer). The selectivity with respect to CFC 1112 is 57.7% for CFC 114 and 0.5% for CFC 1112 dimer.

The CFC 1112 molar balance is 99%.

### EXAMPLE 3

Synthesi of  $\text{FSO}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$  in excess of acylfluoride

The Example 2 is repeated under the same conditions introducing into the CSTR reactor 128.9 g of  $\text{SO}_2\text{F}-\text{CF}_2-\text{COF}$  together with 311.1 g of solvent (CFC 115) and feeding 3.9 Nl/h of fluorine diluted with nitrogen (molar ratio fluorine/nitrogen 1/5), 3.1 Nl/h of  $\text{CFCl}=\text{CFCl}$  (CFC 1112) and 3.9 Nl/h of  $\text{SO}_2\text{F}-\text{CF}_2-\text{COF}$  for 3 hours.

The reaction mass balance is 97.6%.

Analogously to the Example 2 the reaction raw product is distilled in metal column and the obtained fractions are analyzed by gaschromatography and  $^{19}\text{F}$  NMR. The CFC 1112 conversion is complete and that of the fed acylfluoride is 29%.

34.2 g of fluorosulphonic adduct  $\text{FSO}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$  are separated. The selectivity is 65.0%.

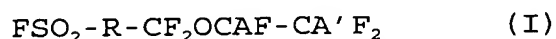
195.9 g of acylfluoride are recovered.

Beside the main reaction there is also the reaction of fluorination of CFC 1112 to CFC 114 and of fluorodimerization to  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$  (CFC 1112 dimer). The selectivity with respect to CFC 1112 is 44.9% for CFC 114 and 0.34% for CFC 1112 dimer.

The molar balance of CFC 1112 is 99%.

## CLAIMS

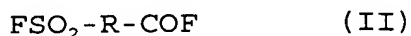
1. A process for preparing (per)fluorohalogenethers containing the  $-\text{SO}_2\text{F}$  group and having general formula (I):



wherein:

- A and A', equal to or different from each other, are Cl or Br;
- R can have the following meanings: a (per)fluorinated, preferably perfluorinated, substituent, selected from the following groups: linear or branched  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  alkyl,  $\text{C}_3-\text{C}_7$  cycloalkyl; aromatic,  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$  arylalkyl or alkylaryl;  $\text{C}_5-\text{C}_{10}$  heterocyclic or alkylhetero-cyclic; optionally containing one or more oxygen atoms; when R is fluorinated, it can optionally contain one or more H atoms and/or one or more halogen atoms different from F;

by reaction of carbonyl compounds having formula (II):



wherein R is as above defined;

in liquid phase with elemental fluorine and with olefinic compounds having formula (III):



wherein A and A' are as above defined,

by operating at temperatures from  $-120^{\circ}\text{C}$  to  $-20^{\circ}\text{C}$ , preferably from  $-100^{\circ}\text{C}$  to  $-40^{\circ}\text{C}$ , optionally in the presence of a solvent inert under the reaction conditions.

2. A process according to claim 1, wherein the fluorine is diluted with an inert gas selected between nitrogen or helium.
3. A process according to claims 1-2, wherein the formula (III) compounds are selected from 1,2-dichloro-1,2-difluoroethylene (CFC 1112), 1,2-dibromo-1,2-difluoroethylene, preferably CFC 1112.
4. A process according to claims 1-3, wherein the solvent is selected from the group comprising the following compounds: (per)fluorocarbons, (per)fluoroethers, (per)fluoropolyethers, perfluoroamines, or respective mixtures; fluoropolyethers containing at least one hydrogen atom in one end group, preferably in both end groups; fluoroethers containing at least one hydrogen atom in one end group, preferably in both end groups, or containing non fluorinated end groups of the type  $\text{OR}_a$  wherein  $\text{R}_a$  is an alkyl from 1 to 3 carbon atoms.
5. A process according to claims 1-4, wherein, when R in formula (I) is fluorinated, it optionally contains one or more H atoms and/or one or more halogen atoms different

from F, preferably Cl.

6. A process according to claims 1-5 carried out in a semi-continuous or a continuous way.
7. A semicontinuous process according to claim 6, wherein the molar ratio (II):(III) ranges from 10:1 to 1:20 and the used amount by moles of fluorine is equal to or lower than the amount by moles of (III).
8. A continuous process according to claim 6, wherein the molar ratio (II):(III) is as defined in claim 7 and the molar ratio  $F_2$ :(III) ranges from 1:20 to 10:1.
9. A process according to claims 1-8, wherein one operates at partial conversion of compound (II), preferably the conversion ranges from 10% to 40%, still more preferably from 10% to 20%.
10. A process according to claims 1-9, wherein the dehalogenation step is carried out to obtain the fluorinated vinyl ethers.

AF 2754/031/IT



**AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE**

**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA**

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

**A. RICHIEDENTE (I)**

1) Denominazione SOLVAY SOLEXIS S.p.A. codice 10000003521920961  
 Residenza MILANO  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

**B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.**

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 10000010441370151  
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS  
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

**C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario**

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

**D. TITOLO**

classe proposta (sez/cl/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

"PROCESSO PER PREPARARE (PER)FLUOROALOGENOETERI"

**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:**

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

**E. INVENTORI DESIGNATI**

cognome nome

cognome nome

1) TORTELLI VITO 3) \_\_\_\_\_  
 2) CALINI PIERANGELO 4) \_\_\_\_\_

**F. PRIORITÀ**

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

**SCIoglimento RISERVE**

Data N° Protocollo

**G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione**

**H. ANNOTAZIONI SPECIALI**



**DOCUMENTAZIONE ALLEGATA**

N. ps.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag. 18 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....  
 Doc. 2) ☒ PROV n. tav. 1 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
 Doc. 3) ☒ RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....  
 Doc. 4) ☒ RIS designazione inventore .....  
 Doc. 5) ☒ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
 Doc. 6) ☒ RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
 Doc. 7) ☐ \_\_\_\_\_

**SCIoglimento RISERVE**

Data N° Protocollo

8) attestati di versamento, totale Euro CENTOTTANTOTTOSEI \_\_\_\_\_ obbligatorio

COMPILATO IL 11/03/2003 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

CONTINUA SI/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO codice 15  
 VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2003A 000444 Reg. A.  
 L'anno DUEMILATRE UNDICI del mese di MARZO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto sopra riportata.

**I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE**

[Signature] IL DEPOSITANTE  
[Signature] L'UFFICIALE ROGANTE  
[Stamp] Camera di Commercio Ind. Art. e Agr. di Milano  
[Stamp] M. CORTONESE



DATA DI DEPOSITO 11/10/2008 AF 2754/031

DATA DI RILASCIO 11/11/1994

**B. TITULO**

## L. RIASSUNTO

$$\text{FSO}_2\text{-R-CF}_2\text{OCaF-Ca}'\text{F}_2 \quad (\text{I})$$

IN CUI:

- A E A', UGUALI O DIVERSI L'UNO DALL'ALTRO, SONO CI O BR;  
- R HA I SEGUENTI SIGNIFICATI: UN SOSTITUENTE (PER)FLUORURATO, PREFERIBILMENTE PERFLUORURATO, OPZIONALMENTE  
CONTENENTE UNO O PIU' ATOMI DI OSSIGENO;

PER REAZIONE DI COMPOSTI CARBONILICI AVENTI FORMULA (II)



IN CUI R E' COME SOPRA DEFINITO:

IN FASE LIQUIDA CON FLUORO ELEMENTARE E CON COMPOSTI OLEFINICI AVENTI FORMULA (III)



IN CUI A E A' SONO COME SOPRA DEFINITI.

OPERANDO A TEMPERATURE DA  $-120^{\circ}\text{C}$  A  $-20^{\circ}\text{C}$ , OPZIONALMENTE IN PRESENZA DI UN SOLVENTE INERTE NELLE CONDIZIONI DI REAZIONE.

## M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Via Turati, 12.

MI 2003 A 0 0 0 4 4 4

\* \* \* \* \*

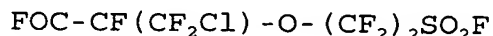
La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di vinileteri fluorurati contenenti il gruppo fluorosolfonico ( $-\text{SO}_2\text{F}$ ).

Più in particolare la presente invenzione riguarda la preparazione di fluoroalogenoeteri contenenti il gruppo  $-\text{SO}_2\text{F}$ , i quali per dealogenazione danno i corrispondenti vinileteri fluorurati, detto processo avente migliorata selettività combinata con minor formazione di sottoprodotti non riciclabili.

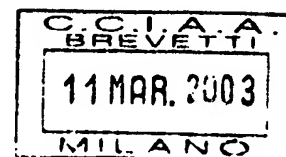
I vinileteri fluorosolfonici costituiscono una classe di monomeri utile per l'ottenimento di polimeri contenenti gruppi  $-\text{SO}_2\text{F}$ , che trovano impiego in applicazioni elettrochimiche quali membrane per celle cloro-soda, fuel cells o come catalizzatori acidi in sintesi organica.

Nell'arte sono noti processi per l'ottenimento di fluoroalogenoeteri contenenti il gruppo  $-\text{SO}_2\text{F}$ .

Il brevetto US 4.358.412 descrive la sintesi del viniletere fluorosolfonico  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ , in cui nel primo passaggio si ottiene il composto

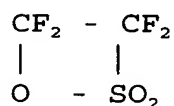


facendo reagire l'acilfluoruro  $\text{FOC}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  con l'eossido del perfluoroallilcloruro. Nel secondo passaggio si realizza la



pirolisi alcalina con carbonato sodico ottenendo il viniletere fluorosolfonico. La sintesi del viniletere fluorosolfonico secondo questo schema ha l'inconveniente di utilizzare l'epossido del perfluoroallilcloruro che é un reattivo molto costoso e non facilmente disponibile.

I brevetti US 4.962.282 e 4.801.409 descrivono la sintesi in fase gas dell'ipofluorito  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OF}$  partendo, rispettivamente, dal  $\beta$  sultone del tetrafluoroetilene avente formula:



o dall'acilfluoruro  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ .

L'ipofluorito solfonico può essere poi addizionato, secondo l'arte nota, a 1,2-dicloro-1,2-difluoroetilene (CFC 1112). Per dechlorurazione si ottiene il monomero  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ . Questo procedimento ha l'inconveniente di utilizzare l'ipofluorito solfonico che é un composto fortemente ossidante e che richiede, come ben noto, particolari precauzioni nell'utilizzo. Inoltre, la Richiedente ha verificato che nella reazione con l'olefina le rese non sono soddisfacenti a causa della decomposizione dell'ipofluorito. Si veda l'esempio di confronto.

In generale lo svantaggio di questi processi é di dover sintetizzare l'ipofluorito, che, come noto, è un composto instabile, e che quindi deve essere immediatamente utilizzato. Inoltre la sintesi di questo composto richiede l'impiego di un

catalizzatore e quindi dal punto di vista industriale il processo comporta un onere aggiuntivo per la parte che riguarda la gestione della sezione catalitica e la rigenerazione del catalizzatore.

In generale, per la preparazione di ipofluoriti i processi più noti utilizzano catalizzatori a base di metallo fluoruri.

Nel brevetto US 4.827.024 si descrive la preparazione in continuo di ipofluoriti, attraverso la reazione di fluorurazione in quantità equimolecolari con fluoro e composti carbonilici alogenati aventi almeno due atomi di carbonio, in presenza di un catalizzatore costituito da CsF tal quale o miscelato con metalli, come ad esempio rame. In genere questi metalli sono utilizzati, oltre che come supporti del catalizzatore (CsF), anche per facilitare lo scambio termico e dissipare il calore generato nella reazione di sintesi dell'ipofluorito. Il supporto metallico secondo l'arte nota sopra descritta deve assolvere a due compiti fondamentali: 1) mantenere il catalizzatore in una forma accessibile ai reagenti, 2) facilitare lo scambio termico mantenendo controllabile, nell'intervallo richiesto, la temperatura del letto catalitico.

Lo svantaggio di questo processo é che utilizza ipofluoriti e un catalizzatore, con gli svantaggi indicati sopra

Nei brevetti US 4.816.599, US 4.801.409 e US 4.962.282 gli ipofluoriti sono preferibilmente preparati per reazione

dell'acilfluoruro con eccesso di fluoro per avere conversione completa a ipofluorito, in modo da ridurre il più possibile la concentrazione dell'acilfluoruro sul letto catalitico ed evitare possibili reazioni di decomposizione degli acilfluoruri in presenza di CsF. Si veda ad esempio Carl G. Krespan in Journal of Fluorine Chemistry, 16 (1980) 385-390.

Un altro inconveniente di questi processi riguarda l'avvelenamento del catalizzatore. Prove effettuate dalla Richiedente sui processi di preparazione di ipofluoriti dell'arte nota in cui si utilizzano i catalizzatori sopra descritti hanno mostrato che, impiegando sia in discontinuo che in continuo questi sistemi catalitici, la loro attività si riduce rapidamente nel tempo. La Richiedente ha trovato in particolare che la riduzione dell'attività é molto marcata, fino alla completa disattivazione del catalizzatore, quando nella reazione di formazione degli ipofluoriti si utilizza un eccesso di fluoro sullo stechiometrico, che é una condizione indicata come preferita nei processi citati dell'arte nota.

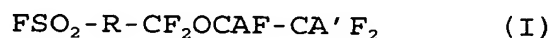
Era pertanto sentita l'esigenza di disporre di un processo di preparazione di fluoroalogenoeteri contenenti il gruppo  $-SO_2F$  che superasse gli svantaggi dell'arte nota, in particolare evitando l'uso di catalizzatori e la sintesi di ipofluoriti, migliorando la selettività nei prodotti desiderati e con minor formazione di sottoprodotti non riciclabili.

La Richiedente ha sorprendentemente



trovato che utilizzando il processo qui di seguito descritto è possibile risolvere questo problema tecnico.

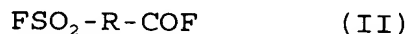
Costituisce un oggetto della presente invenzione un processo per preparare (per)fluoroalogenoeteri contenenti il gruppo  $-\text{SO}_2\text{F}$  e aventi formula generale (I)



in cui:

- A e A', uguali o diversi l'uno dall'altro, sono Cl o Br;
- R può avere i seguenti significati: un sostituyente (per)fluorurato, preferibilmente perfluorurato, scelto tra i seguenti gruppi: alchilico lineare o ramificato  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , cicloalchilico  $\text{C}_3-\text{C}_7$ , aromatico, arilalchile o alchilarile  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ , eterociclico oppure alchileterociclico  $\text{C}_5-\text{C}_{10}$ ; opzionalmente contenenti uno o più atomi di ossigeno; quando R è fluorurato può opzionalmente contenere uno o più atomi di H e/o uno più atomi di alogeno diversi da F;

per reazione di composti carbonilici aventi formula (II)



in cui R é come sopra definito;

in fase liquida con fluoro elementare e con composti olefinici aventi formula (III)



CAF=CA'F (III)

in cui A e A' sono come sopra definiti, operando a temperature da  $-120^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente da  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ , opzionalmente in presenza di un solvente inerte nelle condizioni di reazione.

Il fluoro utilizzato nella reazione può opzionalmente venir diluito con un gas inerte come ad esempio azoto o elio.

I composti carbonilici di formula (II) possono essere sintetizzati con metodi noti nell'arte. Ad esempio i composti  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$  e  $\text{FSO}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  possono essere preparati secondo il metodo descritto in Angew. Chem. Internat. Edit./vol. 11 (1972) n. 7 pag. 583. I composti  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  e  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  possono essere preparati secondo il metodo descritto in USP 3.282.875.

$\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  si può ad esempio preparare secondo USP 4.597.913 facendo reagire  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ , ottenuto ad esempio secondo USP 4.466.881, e HFPO (epossido di esafluoropropene).

I composti di formula (III) utilizzabili nel processo della presente invenzione sono ad esempio 1,2-dicloro-1,2-difluoroetilene (CFC 1112), 1,2-dibromo-1,2-difluoroetilene, preferibilmente si utilizza CFC 1112.

Come solventi nel procedimento della presente invenzione possono essere utilizzati composti che siano liquidi ed inerti nel range di temperature sopra indicato. Si possono impie-

gare ad esempio composti scelti tra (per)fluorocarburanti, (per)fluoro-eteri, (per)fluoropolietteri, perfluoroammine, o relative miscele. Si possono utilizzare anche solventi che hanno un basso impatto sul GWP, ad esempio fluoropolietteri contenenti almeno un atomo di idrogeno in un terminale, preferibilmente in entrambi i terminali; fluoroeteri contenenti almeno un atomo di idrogeno in un terminale, preferibilmente in entrambi i terminali, oppure contenenti terminali non fluorurati del tipo  $OR_a$  in cui  $R_a$  è un alchile da 1 a 3 atomi di carbonio, ad esempio  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ . Il tecnico del ramo è in grado di scegliere nelle classi sopra indicate i composti da utilizzare come solventi in base alle loro proprietà fisiche, ad esempio per avere una facile separazione dai componenti della miscela di reazione.

Come detto, quando R è fluorurato può opzionalmente contenere uno o più atomi di H e/o uno più atomi di alogeno diversi da F. Gli atomi di alogeno sono Cl, Br, I, preferibilmente Cl.

Il procedimento secondo la presente invenzione può essere realizzato con modalità semicontinua o continua. Preferibilmente viene realizzato in un unico reattore.

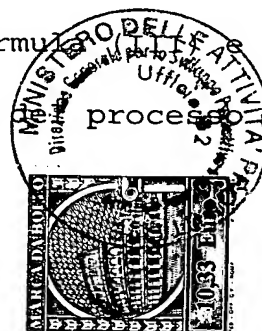
Il procedimento in semicontinuo può essere ad esempio realizzato alimentando fluoro gassoso nel reattore contenente gli acil fluoruri di formula (II) e le olefine di formula (III). La reazione è esotermica. Il rapporto



molare (II):(III) può variare in un ampio intervallo, ad esempio da 10:1 a 1:20. L'alimentazione di fluoro nel processo in semicontinuo può essere proseguita fino a conversione totale dell'olefina. Questo si verifica facilmente in quanto non si nota più esotermia della reazione. La quantità in moli di fluoro utilizzata é generalmente uguale alla quantità in moli di (III), in genere inferiore. Preferibilmente si opera con quantità molari uguali a (III) per avere la conversione totale di (III).

Nel procedimento in continuo il fluoro gassoso e i composti (II) e (III) sono alimentati nel reattore fino a raggiungere lo stato stazionario (steady state). In pratica si alimentano i reagenti nel reattore con portate fissate e si preleva continuamente la miscela di reazione. Si raggiunge lo stato stazionario quando la concentrazione dei tre reagenti e dei prodotti di reazione nel reattore é uguale alla concentrazione dei reagenti e prodotti di reazione all'uscita del reattore. I rapporti molari tra i reagenti non sono particolarmente vincolanti per il processo della presente invenzione, ad esempio il rapporto molare (II):(III) é come definito per il processo in semicontinuo, il rapporto molare  $F_2$ :(III) varia da 1:20 a 10:1.

La Richiedente ha sorprendentemente trovato che la reazione tra un composto (II), l'olefina di formula  $C_nH_{2n}$  e fluoro elementare, nel range di temperature del processo del-



l'invenzione, fornisce direttamente fluoroalogenoeteri di formula (I) con selettività migliorata rispetto ai processi dell'arte nota, si vedano gli esempi di confronto. Inoltre con il processo dell'invenzione si può operare a conversione parziale del composto (II), riciclando quindi il composto (II) non reagito. Questo non é possibile con il processo indicato nell'esempio di confronto. I risultati del processo dell'invenzione risultano pertanto totalmente sorprendenti ed inaspettati rispetto agli insegnamenti dell'arte nota. Inoltre nel processo dell'invenzione si ha un ulteriore vantaggio in quanto non viene impiegato alcun catalizzatore, come invece indicato nell'arte nota per l'ottenimento dei fluoroalogenoeteri dagli ipofluoriti precursori. L'assenza del catalizzatore semplifica notevolmente il processo di ottenimento dei fluoroalogenoeteri, particolarmente su scala industriale in quanto viene eliminata la sezione dell'impianto con il reattore catalitico, la preparazione e rigenerazione del catalizzatore.

Pertanto con il processo dell'invenzione si ha una produttività superiore in quanto non vi sono fermate dell'impianto per la rigenerazione o la sostituzione del catalizzatore.

La Richiedente ha inoltre trovato che nella miscela di reazione ottenuta con il procedimento secondo la presente invenzione, i prodotti di decomposizione derivanti dal composto

(II) sono presenti in quantità ridotte. Si vedano gli esempi.

E' stato trovato che con il processo della presente invenzione è conveniente operare a conversione parziale del composto (II), ad esempio conversioni da 10% a 40% preferibilmente da 10% a 20%, per ottenere una migliorata selettività nel fluoroalogenoetere e avere un'elevata quantità di frazione riciclabile. Infatti i composti di formula (II) non reagiti, a differenza degli ipofluoriti (si veda l'esempio di confronto 1), non decompongono nell'ambiente di reazione e possono essere recuperati, ad esempio per distillazione, e di nuovo riutilizzati. Nei processi di ottenimento dei fluoroalogenoeteri dell'arte nota in cui si utilizzano ipofluoriti, non é possibile separare e riciclare gli ipofluoriti, data la pericolosità e instabilità di questi composti. E' ben noto che quando si utilizzano gli ipofluoriti, essi vengono fatti reagire completamente senza accumulo nell'ambiente di reazione.

I (per)fluoroalogenoeteri contenenti il gruppo  $-SO_2F$  e aventi formula generale (I) possono essere trasformati in (per)fluoroalogenoeteri contenenti il gruppo  $-SO_3H$  mediante idrolisi dei sulfonil fluoruri secondo processi noti, ad esempio come descritto da T. Gramstad et al., J. Chem. Soc. 1956, 173, in soluzioni alcaline acquose, ad esempio soluzioni acquose di KOH, NaOH,  $NH_4OH$ . Da queste soluzioni si recupera il sale solfonico come un solido. Per mezzo di un acido

forte, come ad esempio acido solforico, il sale viene poi convertito nell'acido corrispondente, che può essere recuperato ad esempio per distillazione.

La stessa attivazione può essere effettuata sui viniliferi ottenuti per dealogenazione dei fluoroalogenoeteri di formula (I) contenenti il gruppo  $-\text{SO}_2\text{F}$ .

La dealogenazione dei fluoroalogenoeteri di formula (I) può essere effettuata utilizzando il metodo descritto in USP 6.388.139.

I seguenti esempi illustrano a scopo non limitativo l'invenzione.

#### ESEMPI

##### ESEMPIO 1 Confronto

Sintesi di  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$  secondo l'arte nota

In un reattore metallico della capacità di 500 cc riempito con CsF come catalizzatore mescolato con fili di rame per disperdere il calore di reazione, vengono alimentati 1,5 Nl/h di fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1/14) e 1,1 Nl/h di  $\text{SO}_2\text{F-CF}_2\text{-COF}$ . L'acilfluoruro viene convertito con una resa del 99,5% in ipofluorito  $\text{SO}_2\text{F-CF}_2\text{-CF}_2\text{OF}$ . L'ipofluorito, così prodotto, viene ulteriormente diluito con azoto (rapporto molare ipofluorito/azoto 1/35) e alimentato in un reattore tipo CSTR (continuous stirred tank reactor) contenente 69 g di  $\text{CFCl=CFCl}$  (CFC 1112) e 453 g di  $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_3$  (CFC 115) come solvente di reazione e mantenuto alla tempera-

tura di  $-85^{\circ}\text{C}$ .

Dopo 4 ore si scarica il reattore e si analizza la soluzione per via gascromatografica.

Il bilancio di massa della reazione è del 97,1%. La conversione dell'ipofluorito è del 100% e la sua selettività in  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$  (addotto fluorosolfonico) è del 41,5%. Sono inoltre presenti sottoprodotti di decomposizione dell'ipofluorito (selettività globale riferita all'acilfluoruro 39,5%) ed altri sottoprodotti (selettività riferita all'acilfluoruro 19%).

La soluzione viene distillata ottenendo g 27 di addotto fluorosolfonico puro al 98,5% (resa: 38,8%).

#### ESEMPIO 2

Sintesi di  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$

Nel reattore CSTR dell'esempio 1, mantenuto alla temperatura di  $-80^{\circ}\text{C}$ , vengono caricati 441 g di  $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_3$  (CFC 115). Di seguito si alimentano 3,9 Nl/h di fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1/5), 3,1 Nl/h di  $\text{CFCl=CFCl}$  (CFC 1112) e 3,9 Nl/h di  $\text{SO}_2\text{F-CF}_2\text{-COF}$ .

La reazione viene condotta per 3 ore, dopo di che si scarica il reattore: il bilancio materiale è del 97,4%. Il grezzo di reazione viene distillato in colonna metallica e le frazioni ottenute analizzate per gascromatografia e  $^{19}\text{F}$  NMR. La conversione del CFC 1112 risulta essere completa e quella dell'acilfluoruro del 57,8%.



Vengono isolati 52,7 g di addotto fluorosolfonico  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ . La selettività è del 49,8%.

Vengono recuperati 39,6 g di acilfluoruro.

Parallelamente alla reazione principale si ha anche la reazione di fluorurazione del CFC 1112 a CFC 114 e di fluoro-dimerizzazione a  $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl-CFCl-CF}_2\text{Cl}$  (dimero CFC 1112). La selettività rispetto a CFC 1112 è 57,7% per CFC 114 e 0,5% per dimero CFC 1112.

Il bilancio molare del CFC 1112 è del 99%.

### ESEMPIO 3

Sintesi di  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$  in eccesso di acilfluoruro

L'esempio 2 viene ripetuto nelle medesime condizioni caricando nel reattore CSTR 128,9 g di  $\text{SO}_2\text{F-CF}_2\text{-COF}$  assieme a 311,1 g di solvente (CFC 115) ed alimentando 3,9 Nl/h di fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1/5), 3,1 Nl/h di  $\text{CFCl=CFCl}$  (CFC 1112) e 3,9 Nl/h di  $\text{SO}_2\text{F-CF}_2\text{-COF}$  per 3 ore.

Il bilancio di massa della reazione è del 97,6%.

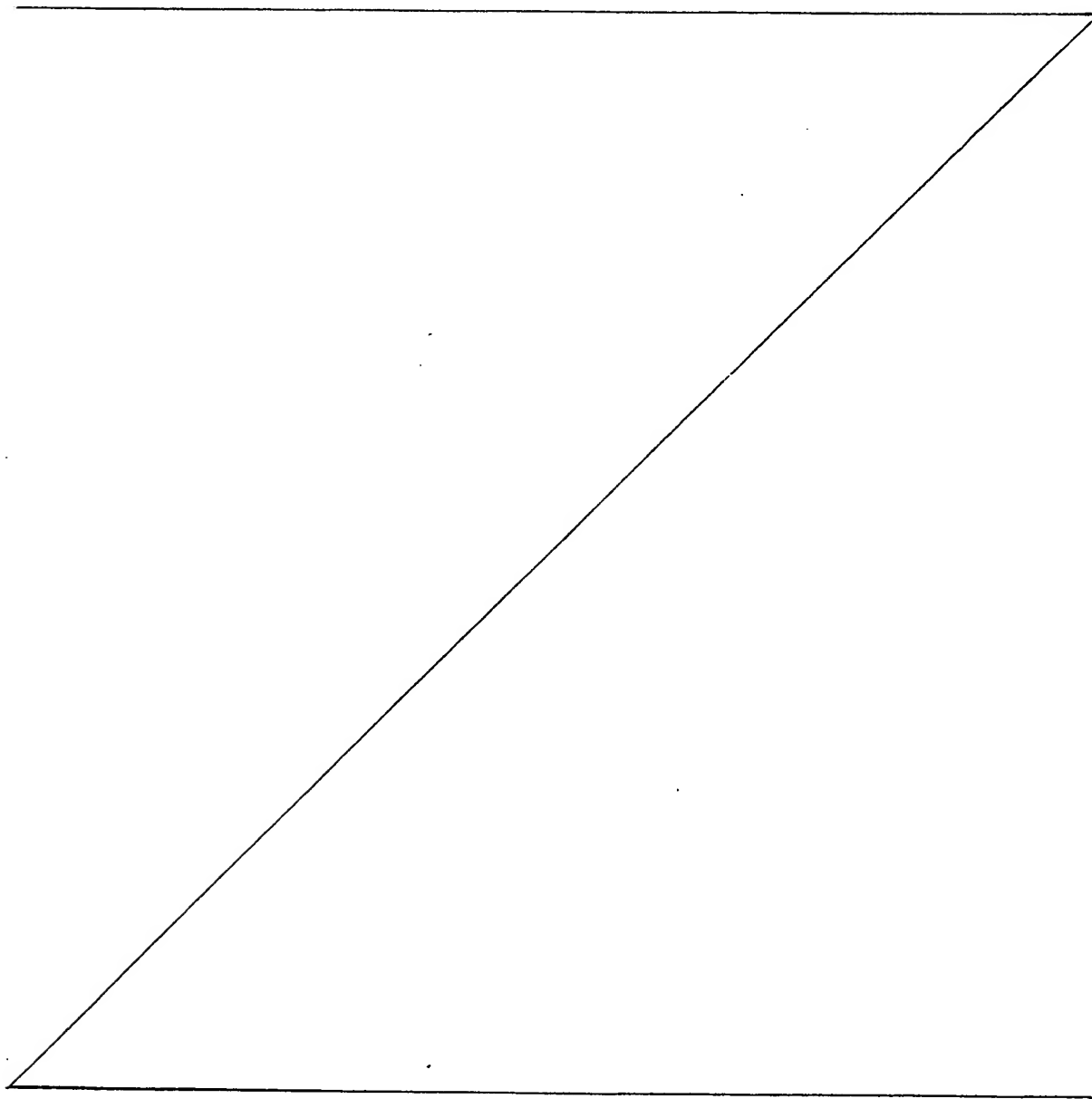
Analogamente all'esempio 2 il grezzo di reazione viene distillato in colonna metallica e le frazioni ottenute vengono analizzate per gascromatografia e  $^{19}\text{F}$  NMR. La conversione del CFC 1112 è completa e quella dell'acilfluoruro alimentato è del 29%.

Vengono isolati 34,2 g di addotto fluorosolfonico  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ . La selettività è del 65,0%.

Vengono recuperati 195,9 g di acilfluoruro.

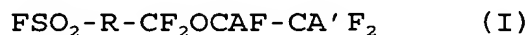
Accanto alla reazione principale si ha anche la reazione di fluorurazione del CFC 1112 a CFC 114 e di fluorodimerizzazione a  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$  (dimero CFC 1112). La selettività rispetto a CFC 1112 è 44,9% per CFC 114 e 0,34% per dimero CFC 1112.

Il bilancio molare del CFC 1112 è del 99%.



## RIVENDICAZIONI

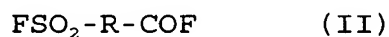
1. Processo per preparare (per)fluoroalogenoeteri contenenti il gruppo  $-\text{SO}_2\text{F}$ , aventi formula generale (I)



in cui:

- A e A', uguali o diversi l'uno dall'altro, sono Cl o Br;
- R può avere i seguenti significati: un sostituyente (per)fluorurato, preferibilmente perfluorurato, scelto tra i seguenti gruppi: alchilico lineare o ramificato  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  quando possibile, cicloalchilico  $\text{C}_3-\text{C}_7$ , aromatico, ari-  
alchile o alchilarile  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ , eterociclico oppure alchileterociclico  $\text{C}_5-\text{C}_{10}$ ;  
opzionalmente contenenti uno o più atomi di ossigeno;  
quando R è fluorurato può opzionalmente contenere uno o più atomi di H e/o uno più atomi di alogeno diversi da F;

per reazione di composti carbonilici aventi formula (II)



in cui R é come sopra definito;

in fase liquida con fluoro elementare e con composti olefinici aventi formula (III)







in cui A e A' sono come sopra definiti,  
operando a temperature da  $-120^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente  
da  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ , opzionalmente in presenza di un sol-  
vente inerte nelle condizioni di reazione.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il fluoro  
viene diluito con un gas inerte scelto tra azoto o elio.
3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-2, in cui i  
composti di formula (III) sono scelti tra 1,2-dicloro-  
1,2-difluoroetilene (CFC 1112), 1,2-dibromo-1,2-difluo-  
roetilene, preferibilmente CFC 1112.
4. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-3, in cui il  
solvente é scelto nel gruppo comprendente i seguenti  
composti: (per)fluorocarburi, (per)fluoro-eteri,  
(per)fluoropolieteri, perfluoroammine, o relative misce-  
le; fluoropolieteri contenenti almeno un atomo di idro-  
geno in un terminale, preferibilmente in entrambi i ter-  
minali; fluoroeteri contenenti almeno un atomo di idro-  
geno in un terminale, preferibilmente in entrambi i ter-  
minali, oppure contenenti terminali non fluorurati del  
tipo  $\text{OR}_a$  in cui  $\text{R}_a$  é un alchile da 1 a 3 atomi di carbo-  
nio.
5. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-4, in cui,  
quando R in formula (I) è fluorurato, opzionalmente con-  
tiene uno o più atomi di H e/o uno più atomi di alogeno  
diversi da F, preferibilmente Cl.



6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5 realizzato con modalità semicontinua o continua.
7. Processo in semicontinuo secondo la rivendicazione 6, in cui il rapporto molare (II):(III) varia da 10:1 a 1:20 e la quantità in moli di fluoro utilizzata è uguale o inferiore alla quantità in moli di (III).
8. Processo in continuo secondo la rivendicazione 6, in cui il rapporto molare (II):(III) è come definito nella rivendicazione 7 e il rapporto molare  $F_2$ :(III) varia da 1:20 a 10:1.
9. Processo secondo le rivendicazioni 1-8, in cui si opera a conversione parziale del composto (II), preferibilmente la conversione varia da 10% a 40%, ancor più preferibilmente da 10% a 20%.
10. Processo secondo le rivendicazioni 1-9, in cui si effettua lo step di dealogenazione per ottenere i vinileteri fluorurati.

Milano, **11 MAR. 2003**

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

